

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-68331

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 73/10  
C 08 F 2/50

識別記号

庁内整理番号  
6537-4 J  
7102-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月18日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑭ 感光性樹脂組成物

茨木市下穂積1丁目1番2号日  
東電気工業株式会社内

⑮ 特 願 昭57-180162

⑯ 出 願 人 日東電気工業株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)10月13日

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑱ 発 明 者 小島誠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとをモノマー単位として反応させて得られる酸価残存率40%以下であつて分子内にイミド結合を有し且つ分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体を含む溶液に重合性不飽和化合物及び光重合開始剤が配合されており、且つ乾燥後の塗膜は実質的に光の透過を許容し活性な感光能を与える新規な感光性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な感光性樹脂組成物に係り、更に詳しくは溶液状態での安定性及び溶解性に優れ、感光性塗膜形成時に白化等による露光障害がなく、実用性の高い耐熱性、感光能等を付与しうる脂肪族ポリイミド系の感光性樹脂組成物及びその製造法に関するものである。

近年、電子機器の高密度化、高信頼度化、小型

軽量化等において新しい変革が見られる。これらに大きく寄与する機能性材料として回路形成用フォトリソスト材料があり、いわゆる微細加工を実現している。更に IC、LSI の分野においてはかかる微細加工に加えて、従来無機物で行なわれていた腐蝕絶縁に有機物の特性を活かした使い方が普及してきており、主としてポリイミド樹脂の如き耐熱性に優れた材料が使用されるようになってきた。しかしながら、この材料はスルーホール等のパターン加工はやはりフォトリソストを必要とし、このフォトリソスト工程が長く、煩雑な工程を要するため、露光、現像によつて回路を形成した後にもレジストをそのまま残し、絶縁材料として用いるような耐熱性のフォトリソストの出現が強く望まれている。

これらの材料としては感光性ポリイミド、環化ポリブタジエンをベースにした耐熱性フォトリソスト等が提案されており、就中特に芳香族系のポリイミドはそのポリイミド骨格が特性面において優れていること、その製造時に不純物排除が容易

であること等のためにこれを感光性材料へ使用する提案が多くなされている。かかる感光性ポリイミド類は通常の芳香族ポリイミドの場合と同様に、前駆体（ポリアミド酸）の形で加工に供せられ、ポストキュアによりイミド化が図られる。

これらの感光性ポリイミドとしては、ポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系が最初に提案されたが（特公昭49-17374号）、この感光性組成物は可使時間が著しく短かいという致命的な欠点の他、現像工程が複雑で且つ長い、ポリイミド膜中にクロムイオンが残存するなどの欠点もあり、実用に至らなかった。また、他の例として、ポリイミド前駆体に感光性をエステル結合で導入した感光性ポリイミド前駆体が提案されているが（特公昭55-30207号）、これも感光性を導入する際に脱塩酸反応を含むため塩素イオンが溶液中に残り、この除去が問題となる。このような不純物等の問題を回避すべく、ポリイミド前駆体に感光性化合物を混合する方法やポリイミド系化合物の前駆体の官能基と感光性を有す

る化合物の官能基とを選択して反応させ感光性を導入する方法も開発されている。更に感光性を有する単量体を用いて感光性ポリイミド前駆体を得る方法も知られている。

しかしながら、これらの感光性ポリイミドはその耐熱性を重視の観点から、例えばビロモノリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから合成される芳香族ポリイミド前駆体が幹ポリマーとして用いられているが、これら一連の感光性ポリイミドは通常の芳香族ポリイミド前駆体の有する欠点を包含している。即ち、上記前駆体を含む溶液は、溶解性に本質的な問題があり、また保存時に一部イミド化による不溶化が起る等の溶液としての安定性にも実用上の大きな欠陥を有しており、その改善が望まれている。

この溶解性の問題は、例えば感光性ポリイミドとして芳香族ポリイミド前駆体と感光性を有する化合物とを均一に溶解した溶液を調整した場合でも、この溶液から塗膜を形成する乾燥工程においては大部分の良溶媒が揮発し、乾燥塗膜は前駆

体と感光性を有する化合物から構成されることになる。このような感光性を有する化合物は、一般に該前駆体に対しては貧溶媒であつて、前駆体の不溶化による白化現象が乾燥塗膜に起生し、露光工程に供することが困難となつてしまう。また本発明者の観察によれば、乾燥塗膜の形成時に感光性を有する化合物が溶媒と同時に揮散し、塗膜白化の現象はないが感光性を喪失する奇異な現象も見出されている。従つて、使用し得る感光性を有する化合物は溶解性或は相溶性の点から特殊なもの（例えば高価な或は悪臭を有する化合物）に限定されるのが現状である。

かかる状況から、本発明者は溶液状態での安定性及び溶解性に従ひ、感光性塗膜の形成時に白化等による露光障害がなく、実用性の高い耐熱性、感光性を付与しうる感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意検討の結果、本発明に至つたものである。

即ち本発明は、脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとをモノマー単位として反応させて得られる酸価残存率40%以下であつて分子内にイミド結

合を有し且つ分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体を含む溶液に重合性不飽和化合物及び光重合開始剤が配合されており、且つ乾燥後の塗膜は実質的に光の透過を許容し活性な感光能を与える新規な感光性樹脂組成物を提供するものである。

本発明において酸価残存率40%以下であつて分子内にイミド結合を有し且つ分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体は脂肪族テトラカルボン酸及びジアミンを出発原料とし、これらに対して実質的に不活性な有機溶媒中で反応させることにより得られる。

本発明において脂肪族テトラカルボン酸としては、ブタン-、ペンタン-、ヘキサン-、シクロペンタン-、ビシクロヘキセン-等のテトラカルボン酸、5-(1,2-ジカルボキシエチル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ビシクロ-(2,2,2)-オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸が挙げられる。勿論これらのテトラカルボン酸の骨格がア

ルキル基等の置換基で置換されていてもよいし、一部脂肪族ジカルボン酸あるいはトリカルボン酸あるいはその無水物等の併用も可能である。

これらの脂肪族テトラカルボン酸と反応させるジアミンとしては、一般式  $H_2N-R'-NH_2$  で示されるジアミンであつて  $R'$  は2価の有機基であり、芳香族、脂肪族、脂環族、ヘテロ環族などの基であるか、或いはこれらの組合せ、又はこれらが酸素、窒素、硫黄、リン、硅素などで結合されたような基であることが出来る。この場合  $R'$  にアミノ基またはカルボキシル基と反応条件下では定量的には反応しない置換基を持つていてもよい。これらの基は生成前駆体の溶解性、加工性、あるいは後処理などの好ましい性質を付与することができるからである。また通常用いられるトリアミンあるいはテトラアミンを併用することも可能である。

ジアミンとして芳香族系ジアミンが望ましいが、本発明に用いられるジアミン類の具体例としては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4・4'-ジアミノジフェニルプロパン、

4・4'-ジアミノジフェニルエタン、4・4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4・4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4・4'-ジアミノジフェニルスルホン、3・3'-ジアミノジフェニルスルホン、パラビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、メタビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4・4'-ジアミノジフェニルエーテル、1・5-ジアミノナフタレン、3・3'-ジメチル-4・4'-ジアミノビフェニル、3・4'-ジアミノベンズアニリド、4-(パラ-アミノフェノキシ)-4-アミノベンズアニリド、3・4'-ジアミノジフェニルエーテル、3・3'-ジメトキシベンジジン、2・4-ビス(ペーターアミノ-ターシャリブチル)トルエン、ビス(パラ-ペーターアミノ-ターシャリブチルフェニル)エーテル、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ジ(パラ-アミノ-シクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4・4'-ジメチルヘプタメチレン

ジアミン、3-メトキシ-ヘプタメチレンジアミン、2・11-ジアミノドデカン、1・4-ジアミノシクロヘキサン、2・2'-ジアミノジエチルエーテル、2・2'-ジアミノジエチルチオエーテル、3・3'-ジアミノジプロポキシエタン、2・6-ジアミノピリジン、グアミン、2・5-ジアミノ-1・3・4-オキサジアゾール、2-(3-アミノフェニル)-5-アミノベンツオキサゾール、ビス(4-アミノフェニルホスフィンオキシド)、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシランなどであり、これらは単独ないし混合物として使用され得る。

本発明における脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとの反応は通常有機溶媒中で行なわれる。

この反応で使用する溶媒としてはN・N-ジメチルホルムアミド、N・N-ジエチルホルムアミド、N・N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホアミド、

ピリジン、キノリン、γ-ブチラクトン、N-アセチル-2-ピロリドン、フェノール、クレゾール類、グリコール類、セロソルブ類、カルビトール類等が挙げられる。この有機溶媒の使用量は反応系の20~95重量%であるが、場合によっては重合性不飽和化合物、開始剤の存在下にて脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとの反応を行なう事も可能であつて、従つて実用の粘度を示す濃度となるように適宜その使用量を決定すればよい。脂肪族テトラカルボン酸とジアミンの使用モル比は等モルが望ましい。しかし数モル位のどちらかの過剰の下でも可能である。反応温度は60℃以上、常圧下で沸点まで、特に80℃から沸点までの温度が望ましい。

以上の反応で主としてアミノ基1個当り、2個のカルボキシル基が反応してイミド化が起り、分子内にイミド結合を有し、分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体の溶液が得られる。この場合、本反応はその反応系の酸価を測定することによつて、即ち反応初期の系

内のカルボン酸成分による酸価（酸価は試料1g当りのカルボキシル基のmmol当量で表わす）を100%として、反応後どれだけのカルボキシル基が残存しているかを示す酸価残存率によつてその反応の程度を知ることが出来る。

而して、本発明におけるポリイミド前駆体はその酸価残存率が40%以下となるまで反応を進めたものであつて、酸価残存率が40%を超えるものは反応が不十分で、露光、現像後の樹脂パターンに焼付けによるポリイミド形成時に発泡による塗膜欠陥を生じ易く、また焼付けにより得られる塗膜の機械的強度に劣るため、使用を避けるべきである。

本発明の組成物における重合性不飽和化合物としては各種のものがあるが、アクリル酸系化合物、メタクリル酸系化合物或はアリル基を有する化合物等が実用的である。具体的なアクリル酸系化合物としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレ

ート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カルビトールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ブチレングリコールモノアクリレート、N・N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N・N-ジエチルアミノエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アリルアクリレート、1・3-ブチレングリコールジアクリレート、1・4-ブチレングリコールジアクリレート、1・6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、2・2-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2・2-ビス（4-アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパ

ントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリルホルマー、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなど、またメタクリル酸系化合物としてはメタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、1,6-ヘキシベンチルメタクリレート、N・N-ジメチルアミノメタクリレート、N・N-ジエチルアミノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパン

モノメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1・3-ブチレングリコールジメタクリレート、1・6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2・2-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2・2-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど、その他クロトン酸ブチル、グリセリンモノクロネート、ビニルブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルラクテート、安息香酸ビニル、ジビニルサクシネート、ジビニルフタレート、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、N-ターシャリーブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルア

ミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ヘキシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルトリルエーテル、多価アルコールのポリビニルエーテル、スチレン誘導体としてたとえばオルトおよび/またはパラ位にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシ基、アリル基などの置換基を持つたスチレン、ジビニルベンゼン、アリルオキシエタノール、ジカルボン酸のジアリルエステル、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾールなどを挙げることができ、これらは単独ないし、混合物として使用されうる。

これらの重合性不飽和化合物の使用量は、ポリイミド前駆体の樹脂分100重量部に対して10～500重量部、好ましくは20～200重量部である。10重量部以下では重合性不飽和化合物の重合による硬化が不充分となり、また500重量部以上ではポストキュア時の残存の影響によ

り、塗膜の耐熱性を低下させてしまう。使用量は各重合性不飽和化合物の活性、また組成物に使用されている溶剤との関係即ち乾燥時に残存し、硬化能を発揮しうる量を考慮して決定するのが望ましい。

これらの重合性不飽和化合物の放射線による重合開始剤としては一般に紫外線硬化型塗料の開始剤、増感剤として用いられている各種の光重合開始剤を使用できる。例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、2-メチルベンゾイン、ベンゾフェノン、ミビラズゲトン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、アントラキノン、メチルアントラキノン、ジアセチル、アセトフェノン、ジフェニルジスルフィド、アントラセン等を挙げることができる。これらの光重合開始剤の使用量は重合性不飽和化合物100重量部に対して通常0.05～30重量部、好ましくは0.1～10重量部とするのがよい。これら光

重合開始剤にアミン類等の従来公知の増感助剤を少量併用する事も出来る。また組成物の熱的な安定性等を向上する為に公知の熱重合防止剤の共存も有効な場合がある。

熱重合防止剤の具体例としてはパラメトキシフェノール、ヒドロキノン、ターシヤリブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-ターシヤリブチル-バラクレゾール、ビリジン、ニトロベンゼン、パラトルイジン、メチレンブルー、などが挙げられ、その使用量は重合性不飽和化合物100重量部に対して通常0.01～5重量部とするのがよい。

かくして得られた感光性樹脂組成物は適宜の手段にて塗布を行ない乾燥を行なう。この際本発明の組成物の骨格である脂肪族テトラカルボン酸とジアミンとから得られた脂肪族ポリイミド前駆体は溶解性が非常に良好で、乾燥塗膜化時の溶媒揮散後の重合性不飽和化合物中でも均一透明な塗膜を与える。この塗膜上に所望のパターンを描いた

マスク上から活性光線を照射することにより、照射部は光重合開始剤により、重合性不飽和化合物の重合が起り、非照射部に対して溶解性が大きく低下する。場合により電子線、放射線のような電離性放射線を照射することによっても同様な効果を与える。かくしてこれを適当な溶剤系を選択することにより、現像にて非照射部を除去することにより所望の樹脂パターンを得る事が出来る。

得られた樹脂パターンは、その後の焼付け即ちポストキュアにより感光した重合性不飽和化合物の揮散とともにポリイミド前駆体のアミノ基とカルボキシ基との反応が更に進み優れた耐熱性を有する絶縁膜に変換しうるもので、本発明の組成物は主として前述のような微細加工の分野において非常に有用である。

以下、本発明を実施例、参考例にて説明する。

#### 実施例1

温度計、N<sub>2</sub>ガス導入口、トラップ付冷却管及び攪拌装置を付した300ccの四つ口フラスコに4,4'-ジアミノジフェニルメタン39.6g

(0.2モル)及びN・N-ジメチルホルムアミド129.6gを加え、N<sub>2</sub>ガス流通下で加熱、攪拌する。内容物が110℃位で1・2・3・4-ブタンテトラカルボン酸46.8g(0.2モル)を添加する。110℃で反応を続けると約4時間で0.907 meq/gの酸価を有するようになり(酸価残存率24.5%)分子内にイミド結合を有し且分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体溶液が得られた。

この溶液に2-エチルヘキシルアクリレート86.4gを加え、更に光遮断下でイルガキア-651(チバ・ガイギー社製、ベンジルジメチルケタール)を4.32g加え、攪拌混合後、1μのフィルターにてろ過して感光性樹脂組成物を得た。

この組成物をガラスプレート上にスピナーにて3000rpmの回転数で塗布し、90℃で10分間乾燥して透明な6.5μ厚の塗膜を得た。この塗膜上にマスクパターンを設置し、300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、N・N-ジメチル

-651を4.34g加え、攪拌混合後、1μのフィルターにてろ過して感光性樹脂組成物を得た。

この組成物をガラスプレート上に実施例1と同様にして塗布、乾燥して透明な6.2μ厚の塗膜を得た。この塗膜に300mJ/cm<sup>2</sup>の照射を行ない、実施例1と同様にして現像、リンスを行なったところ、鮮明なパターンが得られた。

この塗膜は実施例1記載の評価で375℃まで顕著な減量は認められず、良好な耐熱性を有するものであった。

### 実施例3

実施例1と同様のフラスコに4・4'-ジアミノジフェニルメタン39.6g(0.2モル)及びN・N-ジメチルホルムアミド133.2gを加え、実施例1と同様にしてシクロペンタンテトラカルボン酸49.2g(0.2モル)を添加し、110℃で反応を続けると約4時間で0.944 meq/gの酸価を有するようになり(酸価残存率26.2%)、分子内にイミド結合を有し且つ分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前

ホルムアミド-ベンゼンの混合溶媒にて現像し、ベンゼンにてリンスを行なったところ、鮮明なパターンが得られた。

この塗膜は350℃で2時間加熱した後の空气中、5℃/分の昇温速度による熱重量分析で380℃まで顕著な減量は認められず、良好な耐熱性を有するものであった。

### 実施例2

実施例1と同様のフラスコに4・4'-ジアミノジフェニルエーテル40.0g(0.2モル)及びN・N-ジメチルホルムアミド130.2gを加え、実施例1と同様にして1・2・3・4-ブタンテトラカルボン酸46.8g(0.2モル)を添加し、110℃で反応を続けると約2時間で1.312 meq/gの酸価を有するようになり(酸価残存率35.6%)分子内にイミド結合を有し且つ分子末端にカルボキシル基及びアミノ基を有するポリイミド前駆体溶液が得られた。

この溶液に2-エチルヘキシルアクリレート86.8gを加え、更に光遮断下でイルガキア

前駆体溶液が得られた。

この溶液にエチルカルビトールアクリレート88.8gを加え、更に光遮断下でイルガキア-651を4.44g加え、攪拌混合後、1μのフィルターにてろ過して感光性樹脂組成物を得た。

この組成物をガラスプレート上に実施例1と同様にして塗布、乾燥して透明な6.3μ厚の塗膜を得た。この塗膜に300mJ/cm<sup>2</sup>の照射を行ない、実施例1と同様にして現像、リンスを行なったところ、鮮明なパターンが得られた。

この塗膜は実施例1記載の評価で380℃まで顕著な減量は認められず、良好な耐熱性を有するものであった。

### 参考例

500ccの実施例1と同様のフラスコにピロリット酸二無水物43.6g(0.2モル)及びN・N-ジメチルホルムアミド380.8gを加え、乾燥N<sub>2</sub>ガス流通下で氷浴上にて攪拌する。内容物が約5℃位で4・4'-ジアミノジフェニルエーテル40.0g(0.2モル)を発熱の度合を

見ながら少量づつ添加する。この添加に約30分を要し、反応物の温度は15℃にまで上昇した。添加後氷浴をはずし、室温下、約2時間攪拌を続け、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。

この溶液に2-エチルヘキシルアクリレート83.6gを加え、更に光遮断下でイルガキヤー-651を4.18g加え、攪拌混合後、1μのフィルターにてろ過して樹脂組成物とした。

この組成物をガラスプレート上に実施例1と同様に塗布、乾燥したところ、この塗膜は不溶化により白化した。

また重合性不飽和化合物として上記の2-エチルヘキシルアクリレートにかえて、エチルカルビトールアクリレートを使用した場合は、塗布、乾燥後の塗膜は透明であつたが、エチルカルビトールアクリレートの大半が揮発して全く感光能を示さないものであつた。